



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 5/18, C08K 3/00, C08L 101/00, 23/16		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/34977 (43) Date de publication internationale: 13 août 1998 (13.08.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00210</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 février 1998 (05.02.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/01350 6 février 1997 (06.02.97) FR</p> <p>(71) Déposants (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ELECTRICE DE FRANCE (SERVICE NATIONAL) [FR/FR]; 2, rue Louis Murat, F-75008 Paris (FR). BOLLORE TECHNOLOGIES [FR/FR]; Odet, F-29000 Quimper (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): PENNEAU, Jean-François [FR/FR]; 27, rue Bernard Palissy, F-77210 Avon (FR). CAPITAINE, François [FR/FR]; 47, Bourg, F-29170 Pleuven (FR). LE GOFF, Philippe [FR/FR]; Bâtiment A, 36, avenue Thiers, F-77000 Melun (FR).</p> <p>(74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: POROUS COMPOSITE PRODUCT PARTICULARLY WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA, METHOD FOR PREPARING AND ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ASSEMBLY FORMED WITH A POROUS COMPOSITE FILM</p> <p>(54) Titre: PRODUIT COMPOSITE POREUX NOTAMMENT DE HAUTE SURFACE SPECIFIQUE, PROCEDE DE PREPARATION ET ELECTRODE POUR ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE FORMEE D'UN FILM COMPOSITE POREUX</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a porous composite product in particular with high specific surface area, characterised in that it is formed of a polymeric material and at least 20 % of one or several fillers, and in that the product is obtainable by extrusion. The invention also concerns a method for preparing a porous composite product characterised in that it consists in: a) forming a mixture containing one or several insoluble polymers, one or several soluble or calcinable polymers, one or several fillers; b) extruding said mixture for forming an extruded precursor product; c) eliminating the soluble or calcinable polymer(s) of the extruded precursor product; recuperating the porous composite product. The invention also concerns all extruded object consisting of a porous composite product in particular with high specific area. Finally it concerns an electrode formed of a film of porous composite product.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et au moins 20 % d'une ou plusieurs charges, et en ce que ledit produit est susceptible d'être obtenu par extrusion. Elle concerne également un procédé de préparation d'un produit composite poreux caractérisé en ce que: a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges; b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé; c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé; d) on récupère le produit composite poreux. Elle concerne tout objet extrudé constitué d'un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique. Elle concerne enfin une électrode formée d'un film de produit composite poreux.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
C1	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PRODUIT COMPOSITE POREUX NOTAMMENT DE HAUTE SURFACE SPECIFIQUE, PROCEDE DE PREPARATION ET ELECTRODE POUR ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE FORMEE D'UN FILM COMPOSITE POREUX

5 L'invention concerne un produit composite poreux, notamment sous forme de film, notamment de haute surface spécifique et un procédé de préparation d'un tel produit.

Elle concerne également le produit composite précurseur utile pour la réalisation dudit procédé.

10 Elle concerne également l'application du produit composite poreux sous forme de film comme électrode pour l'ensemble de la filière électrochimique, et l'application en général du produit composite poreux, de haute surface spécifique, dans le domaine des membranes sélectives, de l'emballage ou de la catalyse.

15 On connaît déjà notamment par la demande de brevet EP-A-283 187 des films poreux de basse densité obtenus par filage à température de fusion d'un mélange d'un premier polymère thermoplastique et d'un second polymère thermoplastique puis élimination du second polymère au moyen d'un solvant approprié. Un tel film poreux peut être utilisé pour des 20 applications diverses notamment dans le domaine de la filtration ou de la séparation.

La demande de brevet EP-A-430 439 décrit un procédé pour améliorer la réalisation de tels films, dans lequel un mélange d'un premier polymère thermoplastique et d'un second polymère thermoplastique, non miscible, est extrudé à travers une filière, puis élimination au moyen d'un solvant du polymère non miscible, le procédé étant caractérisé en ce qu'une plaque barrière perforée est interposée en amont de la filière, de façon à obtenir une structure poreuse comprenant une zone longitudinale de faible porosité et une autre zone longitudinale de porosité plus élevée.

30 On connaît par ailleurs les électrodes polarisables utilisables dans les condensateurs électriques de type double couche, capables d'être chargées avec, ou de décharger, une quantité de charge électrique importante.

Les électrodes polarisables utilisables dans les supercondensateurs sont à base d'un matériau idéalement polarisable, léger et possédant une importante surface d'échange, tel que le charbon actif qui est un matériau carboné à haute surface spécifique, notamment supérieure à 1000 m²/g.

5 Pour qu'une électrode présente le maximum d'efficacité, elle doit posséder une proportion de masse active maximum et une accessibilité à cette masse optimum. Cette dernière propriété implique qu'elle ait une structure poreuse ouverte. C'est le cas par exemple des électrodes en tissu activé : on fabrique un tissu de charbon actif à partir d'un tissu à base de 10 viscose ou de polyacrylonitrile qui est carbonisé puis activé.

Toutefois, de telles électrodes sont d'un prix élevé et présentent une épaisseur importante et irrégulière (généralement supérieure à 300 µm). De plus, bien qu'une telle réalisation permette, au moins théoriquement, de mettre en oeuvre une technologie de bobinage, il s'avère en pratique qu'une 15 telle mise en oeuvre est délicate.

On peut également obtenir des électrodes dont la proportion de masse active est très élevée (généralement supérieure à 98 %) par frittage. On mélange mécaniquement du charbon actif et différents additifs, notamment du noir conducteur avec un liquide jusqu'à obtention d'une 20 suspension. La solution obtenue est versée sur une paroi filtrante qui est mise sous vide partiel. Après un certain temps, l'ensemble des composants est déposé de façon homogène sur la paroi filtrante, alors que le liquide est passé à travers cette paroi. Le vide partiel crée une certaine cohésion entre les composants, équivalent à un compactage sous pression. L'électrode est 25 le matériau sec récupéré sur la paroi.

Cependant, comme précédemment, cette technologie présente de nombreux inconvénients. Notamment elle se prête difficilement à la mise en oeuvre d'une technologie de bobinage, l'épaisseur, l'homogénéité et la régularité des électrodes sont difficilement contrôlables. De plus, les 30 procédés sont limités dans le choix des polymères. En particulier, les polyoléfines ne peuvent être utilisées.

On peut également mélanger mécaniquement la charge carbonée avec un polymère liant en faible proportion par exemple 3 % de Téflon,

jusqu'à obtention d'une pâte très visqueuse, puis lamination pour avoir une feuille que l'on découpe à l'emporte-pièce pour réaliser une électrode.

Ce procédé conduit aux mêmes inconvénients que les réalisations précédentes.

5 On cite également un procédé de fabrication par enduction dans lequel on mélange la charge active et un ou plusieurs additifs tels qu'un polymère liant, à un solvant jusqu'à l'obtention d'une pâte de viscosité contrôlée. Celle-ci est enduite sur une feuille support qui peut servir par la suite de collecteur de courant. La feuille passe dans un four pour 10 l'évaporation du solvant.

Le dépôt peut être relativement mince (jusqu'à quelques microns) et homogène, et la proportion de masse active est élevée.

Il s'agit néanmoins d'un procédé difficile à mettre en œuvre à cause de l'utilisation éventuelle de solvants qui peuvent être toxiques.

15 On connaît aussi les électrodes sous forme de films, notamment des films de polyoléfines permettant de mettre en œuvre une technologie de bobinage.

Ces électrodes polarisables sont à base d'un matériau carboné, par exemple un charbon actif à haute surface spécifique, notamment à 1000 20 m^2/g et d'un liant tel que les polyoléfines, notamment le polyéthylène, le polypropylène ou d'autres polymères tels que les polyesters, les polycarbonates, les polyimides.

On a par exemple proposé des électrodes polarisables utilisant un liant de polyéthylène ou de polypropylène et une poudre de charbon actif 25 (JP-A-22062/92).

Cependant, les électrodes polarisables à base d'un liant tel que le polyéthylène ou le polypropylène présentent une très faible porosité.

De tels phénomènes se produisent également avec les autres liants cités ci-dessus.

30 Le document BE-A-693 135 décrit des feuilles de polytétrafluoroéthylène poreuses et entièrement à l'état de fibrilles contenant, jusqu'à 98 % du poids de la feuille, des matières de charge conductrices comme le graphite ou un métal.

Ce type de structure est obtenu par mélange d'une dispersion aqueuse de particules de polytétrafluoroéthylène avec un polymère extractible, suivi d'un broyage. Ce broyage constitue une étape critique qui conduit au cisaillement des particules de polytétrafluoroéthylène et la 5 transformation des particules en réseau de fibres allongées. Puis on procède à l'extrusion puis à l'élimination du polymère extractible. La structure finale présente des pores supérieures à 0,1 µm. Ces feuilles peuvent être utilisées comme électrode dans des cellules à combustibles.

L'abrégé du document japonais JP-A-57100142 décrit la production 10 d'une membrane poreuse consistant à extruder un mélange en volume de 15-60 % d'une résine polyoléfinique ; 3-40 % d'une polyéther ; 20 à 80 % en volume d'une poudre finement divisée extractible ; 0,5 à 10 % d'une poudre insoluble puis à extraire le polyéther et la poudre extractible. Le déposant a vérifié qu'il n'était pas possible par le procédé décrit dans ce document 15 d'obtenir des feuilles contenant une proportion supérieure de charge sans affecter gravement les propriétés mécaniques.

Il serait donc souhaitable de réaliser des électrodes poreuses formées d'un liant et de charges, notamment à haute surface spécifique pouvant être produites en grande quantité permettant de mettre en oeuvre 20 une technologie de bobinage.

Le but de la présente invention est précisément de proposer une solution à ce problème technique.

Un objet de la présente invention est de proposer de nouveaux produits composites poreux ayant notamment une haute surface spécifique.

25 Un autre objet de la présente invention est de proposer des films composites notamment de haute surface spécifique, fortement chargés permettant de mettre en oeuvre une technologie de bobinage.

Un autre objet de la présente invention est de permettre d'utiliser un choix de polymères étendu.

30 Un autre objet de la présente invention est de proposer des produits ou films composites poreux de faible coût de fabrication.

Un autre objet de la présente invention est de permettre d'obtenir des produits de forme variée du fait de la technique d'extrusion utilisée pouvant être mise en oeuvre, tels que tubes, joncs, films ou tout autre objet extrudé.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des 5 électrodes carbonées sous forme de films poreux idéalement polarisables de faible épaisseur, homogène, et qui présentent une proportion de masse active très élevée.

Un autre objet de la présente invention concerne les applications des produits composites poreux comme membrane sélective, films d'emballage, 10 films isolants.

En premier lieu l'invention concerne un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il comprend un matériau polymérique et au moins 20% d'une ou plusieurs charges, notamment de haute surface spécifique, ledit produit étant susceptible 15 d'être obtenu par extrusion.

Par l'expression "produit", on entend un ensemble dont la cohésion est suffisante pour qu'il conserve son intégrité sans qu'il soit supporté.

Il est remarquable de noter que les produits selon l'invention présentent une structure originale du fait de la très grande homogénéité de 20 la répartition de la charge, notamment de haute surface spécifique dans le matériau polymérique et de sa structure continue. Le matériau polymérique est, par ailleurs, non fibrillé.

Il s'agit d'une des caractéristiques essentielles du produit selon l'invention car le déposant a noté qu'un produit qui ne présentait pas une 25 homogénéité suffisante conduisait à des propriétés mécaniques insuffisantes pour le taux de charges sus-indiquées.

L'expression "susceptible d'être obtenu par extrusion" signifie que le produit composite présente les caractéristiques d'un produit extrudé.

Afin que le produit « susceptible d'être obtenu par extrusion » 30 présente l'homogénéité requise, il est nécessaire que celle-ci soit effectuée à partir d'un mélange le plus homogène possible. Un tel mélange homogène peut être obtenu à partir d'une extrudeuse bivis. D'autres mélangeurs appropriés peuvent également être utilisés.

Il s'agit donc de produits fondamentalement différents de ceux qui peuvent être obtenus par la technique d'enduction telle qu'elle a été décrite dans le préambule de la description.

De préférence, une des caractéristiques essentielles du produit composite poreux selon l'invention est qu'il présente une surface spécifique élevée.

La surface spécifique est évaluée par la mesure "BET" telle que décrite par exemple dans la publication Technique de l'ingénieur Pbis 45-1 (Etude de structure - mesure de surface spécifique) Jean Charpin et 10 Bernard Rasneur

La surface spécifique du produit composite poreux selon l'invention est supérieure à environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Avantageusement, compris entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La porosité du produit est en volume supérieure à 5 %. Elle est 15 généralement inférieure à environ 80 %.

Pour les applications dans les supercondensateurs ou accumulateurs, la porosité est généralement comprise entre 15 et 50%.

Ce diamètre moyen des pores est généralement inférieur à $1 \mu\text{m}$. Selon une variante préférée, le diamètre moyen des pores est inférieur à 20 $0,5 \mu\text{m}$, de préférence inférieur à $0,1 \mu\text{m}$, avantageusement inférieur à $0,02 \mu\text{m}$.

Dans le cas particulier des polyoléfines fluorées, le diamètre des pores est généralement inférieur à $0,5 \mu\text{m}$. C'est le cas notamment du polytétrafluoroéthylène.

25 Outre la surface spécifique BET élevée et les propriétés mécaniques, ces produits sont remarquables par le fait que la capacité électrochimique est supérieure à 2 F/g , de préférence supérieure à 10 F/g .

Dans le cas d'une électrode pour supercapacité, la porosité désirée est mésoporeuse, alors que dans le cas du brevet belge 693135 qui 30 concerne une électrode pour application « pile à combustible », la porosité désirée doit être ouverte (macroporeuse) pour permettre un flux de combustible important.

Dans le cas des produits composites poreux sous forme de films, on notera que ces films présentent des propriétés mécaniques remarquables qui permettent de les mettre en oeuvre par la technologie du bobinage. En général, ces films présentent une résistance à la traction à la rupture 5 supérieure à 4 MPa, avantageusement supérieure à 6 MPa à température ambiante.

Parmi les charges, on peut citer les carbones tels que les graphites, les noirs de carbone de faible surface spécifique, les oxydes de métaux, la silice, les talcs.

10 Parmi les charges de haute surface spécifique convenant pour la réalisation de tels produits composites, on cite notamment les matériaux carbonés, les particules minérales et métalliques de haute surface spécifique telles que par exemple les métaux de Raney, les oxydes de terres rares, les céramiques poreuses, les perlites, zéolites, argiles.

15 Les propriétés requises pour un matériau carboné sont une surface développée par unité de poids élevé, une faible résistance électrique, une bonne stabilité électrochimique.

Les matériaux carbonés peuvent se présenter sous forme de poudres et sont obtenus par exemple à partir de brai de pétrole, de résines 20 phénoliques, de coquilles de noix de coco et d'autres produits organiques.

Un charbon actif présente notamment une surface spécifique (BET) comprise entre 300 et 3000 m²/g, de préférence supérieure à 1000 m²/g.

Le matériau polymérique est formé d'élastomères ou de polymères thermoplastiques qui sont insolubles dans les solvants aqueux et/ou 25 organiques et qui assurent la cohésion du produit (polymères ou élastomères de structure) et de polymères ou élastomères thermoplastiques à groupements polaires qui subsistent dans le produit après la mise en oeuvre du procédé de fabrication qui conduit audit produit ou film poreux.

Parmi les élastomères ou polymères insolubles, on cite notamment 30 les polyoléfines telles que les polypropylènes, les polyéthylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène. Ces polyoléfines sont telles qu'elles peuvent être produites sous forme de films et sont bien connues notamment en tant que films d'emballage. Il s'agit par exemple de

polyéthylène de basse ou haute densité comprenant éventuellement à titre de copolymère une proportion plus ou moins importante d'une alpha-oléfine.

Il peut s'agir également de polyamides tels que les polyéthers bloc polyamide, de polyimides, de copolymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène tels que le polyéthylène vinylacétate à forte proportion de monomères d'éthylène, des polymères acryliques, les polymères aromatiques comme les polystyrènes tels que le copolymère polystyrène-butadiène, des polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène, des copolymères formés à partir des monomères appartenant à l'une des familles citées ci-dessus, par exemple les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

De préférence, les élastomères ou polymères thermoplastiques insolubles dans les solvants sont choisis dans le groupe des polyoléfines.

15 Parmi les polymères solubles, on cite notamment les polymères qui sont solubles dans les solvants suivants : l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone.

20 Sous réserve bien entendu que le degré de polymérisation soit approprié à une élimination par solvant, les polymères solubles sont notamment choisis parmi les polyéthers tels que le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, les polyalcools tels que l'alcool polyvinyle, les copolymères éthylène alcool vinylique. Parmi ces polymères, on cite notamment ceux dont la masse moléculaire est comprise entre 200 000 et 1 000 000, avantageusement les polyéthers.

25 On cite également les polymères qui peuvent être calcinés selon les méthodes habituelles.

Les polymères calcinables correspondent aux polymères solubles dans les solvants cités ci-dessus et peuvent être encore choisis parmi les polymères dont la température de décomposition est inférieure à celle du 30 polymère ou élastomère de structure, par exemple la cellulose.

Le choix de ces polymères peut être effectué de manière connue par des tests simples à la portée de l'homme du métier.

De préférence, le produit composite comprend au moins 20 % en poids de charges, avantageusement entre 30 et 90 %, de préférence entre 50 et 85 %.

De préférence, le produit composite comprend 10 à 40% de 5 polymères ou élastomères thermoplastiques, non solubles dans les solvants aqueux et/ou organiques et 5 à 40% de polymères solubles dans les solvants aqueux et/ou organiques.

De préférence encore, le produit composite comprend :

- 10 à 40% de polyoléfine
- 10 - 5 à 40% de polyéther,
- charges q.s.p. 100%.

Une autre caractéristique du produit composite poreux selon l'invention réside dans le fait qu'il se présente sous une forme homogène et régulière, c'est-à-dire que les charges sont intimement mélangées au 15 matériau polymérique, à la différence par exemple des feuilles obtenues par enduction d'un mélange de charges carbonées avec une faible proportion de polymère liant du type polytétrafluoroéthylène.

Les produits composites selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un film et présentent l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre 20 selon la technologie du bobinage.

Ces films évitent l'utilisation d'un support.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un produit composite tel que décrit précédemment, caractérisé en ce que :

- a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, 25 un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges à haute surface spécifique,
- b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,
- c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit 30 précurseur extrudé,
- d) on récupère le produit composite poreux.

Ledit procédé est donc un procédé d'extrusion-élimination permettant d'obtenir un produit composite poreux de haute surface spécifique.

Par l'expression "élimine" on entend qu'une partie substantielle des polymères solubles ou calcinables est évacuée pour former des pores, étant entendu qu'il est peu probable d'éliminer totalement ces polymères du fait notamment de leur affinité pour le charbon actif.

5 Dans la phase a) du procédé, on mélange de façon homogène que ce soit par mise en solution ou suspension, l'ensemble des constituants, à savoir un ou plusieurs polymères insolubles en solvant et qui correspondent au matériau polymérique formant la structure du produit composite, un autre polymère ou d'autres polymères solubles en solvant ou calcinables et une 10 ou plusieurs charges à haute surface spécifique sachant que les polymères assurant la cohésion du produit composite (polymères insolubles) ainsi que les charges à haute surface spécifique ne sont pas éliminés lors de l'étape c). Le mélange peut également être réalisé au moyen de l'extrudeuse permettant de mettre en oeuvre l'étape b).

15 Parmi les polymères solubles qui seront éliminés lors de l'étape c), on peut choisir tous les polymères solubles qui peuvent être mélangés selon l'étape a), et l'on cite notamment les polymères qui sont solubles par exemple dans l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone.

20 Sous réserve bien entendu que le degré de polymérisation soit approprié à une élimination par solvant, les polymères solubles sont notamment choisis parmi les polyéthers tels que le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, les polyalcools tels que l'alcool polyvinyle, les copolymères éthylène alcool vinylique.

25 En tant que polymères qui peuvent être éliminés pour former des pores, on cite également les polymères qui peuvent être calcinés selon les méthodes habituelles.

30 Les polymères calcinables peuvent être choisis parmi les polymères dont la température de décomposition est inférieure à celle du polymère ou élastomère de structure, par exemple la cellulose.

Le choix de ces polymères peut être effectué de manière connue par des tests simples à la portée de l'homme du métier.

Le mélange des différents constituants du produit est effectué à température appropriée, notamment au moyen d'une extrudeuse. Dans ce cas, les étapes a) et b) sont effectuées simultanément pour donner un produit intermédiaire précurseur présentant une très faible surface 5 spécifique BET (inférieure à 1 m²/g environ).

Le produit précurseur peut être extrudé à nouveau sous la forme d'un film, notamment un film mince dont l'épaisseur est inférieure à environ 300 µm.

Selon une variante avantageuse, l'étape b) est donc effectuée en 10 deux étapes :

- une première étape d'extrusion (i) consistant à former des granulés,
- une seconde étape d'extrusion (ii) consistant à former un film.

La première étape est avantageusement effectuée dans une extrudeuse bivis co-rotative, avec une filière à joncs par exemple, alors que 15 la seconde étape est avantageusement effectuée dans une extrudeuse monovis avec une filière plate.

Le produit précurseur extrudé, soit sous forme de granulés, soit sous forme de films est ensuite soumis à l'étape c) d'élimination permettant d'évacuer le polymère soluble.

20 Cette étape d'élimination peut être effectuée notamment par solubilisation du polymère soluble par mise en contact de celui-ci avec un solvant approprié.

On peut également effectuer une calcination selon un procédé connu qui consiste à monter lentement la température jusqu'à la température de 25 dégradation du polymère à éliminer.

Les produits sont ensuite récupérés et présentent une surface spécifique "BET" supérieure à environ 10 m²/g, de préférence supérieure à environ 20 m²/g.

30 L'invention a donc également pour objet les produits composites poreux de haute surface spécifique formés d'un matériau polymérique et d'une ou plusieurs charges de haute surface spécifique, caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus par le procédé d'extrusion-élimination tel que décrit ci-dessus.

La présente invention a également pour objet les produits précurseurs obtenus avant l'étape d'élimination, ces produits précurseurs utiles notamment pour la réalisation du procédé décrit ci-dessus comprennent un ou plusieurs polymères insolubles en solvant, un autre ou 5 d'autres polymères solubles en solvant ou calcinables et une ou plusieurs charges à haute surface spécifique.

De préférence, le rapport en poids polymères insolubles/polymères solubles ou calcinables est compris entre 0,1 et 5, avantageusement 0,1 et 2.

10 De préférence, la proportion de charges à haute surface spécifique dans le mélange hors solvant conduisant au produit précurseur est compris entre 20 et 60 % en poids.

15 L'invention est également relative à une électrode sous forme de film formée d'un produit composite poreux de haute surface spécifique selon l'invention.

En général, ces électrodes sous forme de films poreux peuvent être utilisées pour la réalisation d'ensembles électrochimiques tels que des accumulateurs, des condensateurs double couche ou supercondensateurs.

20 Les supercondensateurs sont formés de manière connue de deux électrodes polarisables et d'un séparateur imprégné par un électrolyte. On désigne ces ensembles également par le terme de condensateur double couche électrolytique.

25 Les électrodes selon l'invention améliorent de façon considérable la capacité des films notamment par la proportion très élevée de masse active qui peut être obtenue.

On cite notamment les domaines d'applications suivants :

- Electrodes poreuses pour le stockage électrochimique de l'énergie [générateurs électrochimiques, accumulateurs rédox, accumulateurs à air, condensateurs double couche ou supercondensateurs électrochimiques, 30 piles à combustible].

- Electrodes poreuses pour les procédés d'électrodialyse [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactosérum, lait, vin ...), dessalement des eaux de

consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

5 - Electrodes poreuses pour les procédés de déionisation capacitive [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactosérum, lait, vin,...), dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

10 - Electrodes poreuses pour les procédés d'électrolyse [production de chlore et de soude, électrolyse de l'eau, production d'acide et de base à partir d'un sel].

15 - Electro-membranes pour les procédés de dialyse et d'électrodialyse [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactosérum, lait, vin,...), dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

- Electro-membranes pour les procédés de filtration [électrofiltration sélective des produits organiques, microfiltration].

L'invention concerne également l'application de ces produits composites sous forme de granulés ou de films :

20 - aux méthodes de filtration et d'adsorption par exemple, déhumidification d'ambiances gazeuses ou liquides, l'adsorption sélective (physique et/ou chimique), tamis moléculaires, filtration d'air pollué,

- à la catalyse,

25 - aux échanges d'énergie (par exemple l'isolation thermique ou phonique, les échangeurs thermiques),

- à l'emballage, notamment l'emballage de produits fragiles nécessitant une perméabilité sélective.

30 L'invention est maintenant illustrée par les exemples suivants donnés à titre indicatif :

Exemple 1 :

Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

5 - charbon actif 40% (de surface spécifique 1250 m²/g)
 - copolymère éthylène propylène 20%
 - polyoxyéthylène 40% (POE 300 000).

L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible, par mélange au moyen d'une extrudeuse bivis co-rotative de longueur 40D, avec deux zones de malaxage et trois zones 10 de transport. La machine utilisée est une bivis de diamètre 58 mm, et le profil de température utilisé est le suivant :

50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 85

15 Débit : 34 kg/h.

Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur 30D pour l'extrusion d'un primaire. La machine utilisée est une bivis de diamètre 30 mm et le profil de température utilisé est le suivant : 165/170/170/170/185°C.

20 Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 10

Débit : 2 kg/h.

Le film obtenu a une épaisseur de 200 µm.

L'étape suivante consiste à plonger le film obtenu dans de l'eau à 25 température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

30 - charbon actif 52%
 - copolymère éthylène propylène 26%
 - polyoxyéthylène 22%.

Il est possible de métalliser à l'aluminium (par exemple: $0,5 \Omega/\square$) les films obtenus avant ou après traitement, dans une machine à métalliser, à une pression de l'ordre de $0,01\text{Pa}$ (10^{-4} mbar).

La caractérisation physique des films obtenus, métallisés ou non, 5 conduit aux données suivantes:

- élongation à la rupture (voir tableau ci-après)
- tension de bobinage (noyau de 6 mm de diamètre) : $0.05 \text{ g}/\mu\text{m}/\text{mm}$.
- capacité électrochimique de 26 F/g d'électrode (mesurée via la pente de la courbe de décharge du supercondensateur, en mode 10 intensiostatique.)
 - surface spécifique "BET" inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ de film à la sortie de l'extrusion, et surface spécifique "BET" de $28 \text{ m}^2/\text{g}$ de film après passage dans l'eau selon la méthode qui consiste à immerger l'électrode pendant cinq minutes environ.

15

Exemple 2

Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

20

- charbon actif 40% (de surface spécifique $1250 \text{ m}^2/\text{g}$)
- copolymère éthylène propylène 10%
- polyoxyéthylène 50% (POE 300 000).

L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible par mélange au moyen d'une extrudeuse bivis co-rotative de longueur $25D$, avec deux zones de malaxage et trois zones de 25 transport. La machine utilisée est une bivis de diamètre 19 mm et le profil de température utilisé est le suivant : $160/170/180/190/200 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Pression filière : $10,5 \text{ MPa}$

Nombre de tours par minute : 400

Débit : 1.8 kg/h .

30 Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur $30D$ pour une extrusion d'un primaire. La machine utilisée est une bivis de

diamètre 30 mm et le profil de température utilisé est le suivant : 160/170/180/190/220°C.

Pression filière : 17,5 MPa

Nombre de tours par minute : 15

5 Débit : 2.5 kg/h. Le film obtenu a une épaisseur de 180 µm.

L'étape suivante consiste à plonger le film obtenu dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

10 Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 60%
- copolymère éthylène propylène 15%
- polyoxyéthylène 25%

15 Il est alors possible de métalliser à l'aluminium (par exemple : 0,5 Ω/□ les films obtenus dans une machine à métalliser, à une pression de l'ordre de 0,01 Pa (10^{-4} mbar).

La caractérisation physique des films obtenus, métallisés ou non, conduit aux données suivantes :

- elongation à la rupture (voir tableau ci-après)
- 20 - tension de bobinage (noyau de 6 mm de diamètre) : 0.05 /µm/mm.
- capacité électrochimique de 26 F/g d'électrode selon la méthode décrite à l'exemple 1.
- surface spécifique "BET" inférieure à 1 m²/g de film à la sortie de l'extrusion, et surface spécifique "BET" de 60 m²/g de film après passage 25 dans l'eau selon la méthode décrite à l'exemple 1.

Mesure de caractérisation mécanique des films obtenus

Température	Film	Allongement à la rupture (%)	Module d'élasticité (Dn/mm ²)	Force (Mpa)
20°C	exemple 1	0.97	134	8.3
20°C	exemple 2	0.89	170	9.3
40°C	exemple 1	1.14	88	6.1
40°C	exemple 2	1.20	125	7.2
60°C	exemple 1	5.73	22	2.0
60°C	exemple 2	1.68	30	2.6

Exemple 3

5 Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- charbon actif 40% (charbon actif de surface spécifique 1250 m²/g)
- copolymère éthylène propylène 20%
- polyoxyéthylène 40% (POE 300 000).

10 L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible par mélange au moyen d'une extrudeuse bivis co-rotative de longueur 40D, avec deux zones de malaxage et trois zones de transport. La machine utilisée est une bivis de diamètre 58 mm et le profil de température utilisé est le suivant :

15 50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 85

Débit : 34 kg/h.

20 L'étape suivante consiste à plonger les granulés obtenus (2 mm/² mm) dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 60%
- copolymère éthylène propylène 15%
- polyoxyéthylène 25%.

Les granulés obtenus présentent une surface développée de 30 5 m²/g.

REVENDICATIONS

1. Produit composite poreux caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et au moins 20% d'une ou plusieurs charges, et en ce que ledit produit est susceptible d'être obtenu par extrusion.
- 5 2. Produit composite poreux selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique élevée.
3. Produit composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le diamètre moyen des pores est inférieur à 0,5 µm.
4. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyoléfines, éventuellement fluorées, les polymères acryliques, les polymères aromatiques, les polyamides, les polyimides, les polymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène et éventuellement des polymères ou élastomères thermoplastiques solubles dans les solvants polaires organiques ou l'eau qui subsistent après la mise en œuvre du procédé de fabrication.
- 10 15 5. Produit composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères éthylène- α -oléfine et éventuellement des polymères ou élastomères thermoplastiques solubles dans les solvants polaires organiques ou l'eau qui subsistent après la mise en œuvre du procédé de fabrication.
- 20 6. Produit composite selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que les élastomères thermoplastiques solubles dans les solvants polaires organiques ou l'eau qui subsistent après la mise en œuvre du procédé de fabrication sont choisis parmi les polyéthers, les alcools polyvinylique, les copolymères éthylène alcool vinylique, de préférence les polyéthers de masse moléculaire comprise entre 200 000 et 1 000 000.
- 25 30 7. Produit composite selon la revendication 6, caractérisé en ce que le produit composite comprend :

- 10 à 40% de polyoléfine,
- 5 à 40% de polyéther,
- charges q.s.p. 100%.

5 8. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est choisie parmi les charges de haute surface spécifique, notamment constitué par le charbon actif, les particules minérales, les particules métalliques.

10 9. Produit composite selon la revendication 8, caractérisé en ce que la charge présente une surface spécifique comprise entre 300 et 3000 m²/g.

10. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend entre 30 % et 90% en poids de charge.

15 11. Produit composite selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend 50 à 85 % en poids de charge.

12. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique "BET" supérieure à 10 m²/g, de préférence supérieure à 20 m²/g.

13. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un film.

14. Produit composite selon la revendication 13, caractérisé en ce que le produit sous forme de film présente une résistance à la traction à la rupture supérieure à 4 Mpa, de préférence supérieure à 6 MPa.

15. Produit composite selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de granulés.

16. Procédé de préparation d'un produit composite poreux selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que :

30 a) on forme un mélange homogène comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges, notamment à haute surface spécifique,

b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,

c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé pour former des pores,

d) on récupère le produit composite poreux.

17. Procédé de préparation selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée par mise en contact du produit précurseur extrudé avec un solvant approprié.

18. Procédé de préparation selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée en soumettant le produit précurseur extrudé à une calcination.

10 19. Procédé de préparation selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée au moyen d'un mélangeur ou d'une extrudeuse bivis assurant un mélange homogène des polymères et des charges, notamment à haute surface spécifique.

15 20. Procédé de préparation selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que le rapport en poids polymère insoluble/polymère soluble ou calcinable est compris entre 0,1 et 5.

21. Produit précurseur composite extrudé utile notamment pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 16 à 19, comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un autre ou des autres polymères 20 solubles ou calcinables, et une ou plusieurs charges, notamment à haute surface spécifique.

22. Electrode pour ensemble électrochimique tel que générateur électrochimique ou accumulateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 13 ou 14, de 25 capacité électrochimique supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g et d'une matière électrochimiquement active.

23. Electrode pour supercondensateur ou condensateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la capacité 30 électrochimique est supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g.

24. Ensemble électrochimique notamment générateur électrochimique, condensateur ou supercondensateur comprenant deux

électrodes selon la revendication 22 ou 23, et un séparateur imprégné d'un électrolyte.

25. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour le stockage électrochimique de l'énergie.

5 26. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour l'emballage, l'isolation.

27. Application des produits composites selon l'une des revendications 1 à 12, 15, pour la filtration sélective.

10 28. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour les procédés d'électrodialyse ou de déionisation capacitive.

29. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour le procédé d'électrolyse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/00210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J5/18 C08K3/00 C08L101/00 C08L23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 693 135 A (SHOWA GUM KK) 25 July 1967 see page 1, line 20 - page 2, paragraph 1 see page 3, line 13 - page 4, line 9 see page 6, paragraph 1 see page 7, line 1 - line 13 see page 9, paragraph 3; claims ----	1-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 82-62801E XP002065406 & JP 57 100 142 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) see abstract ----	1-20 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 May 1998

08/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 178 (E-1196), 28 April 1992 & JP 04 022062 A (KURARAY CHEM CORP), 27 January 1992, cited in the application see abstract -----	1-29

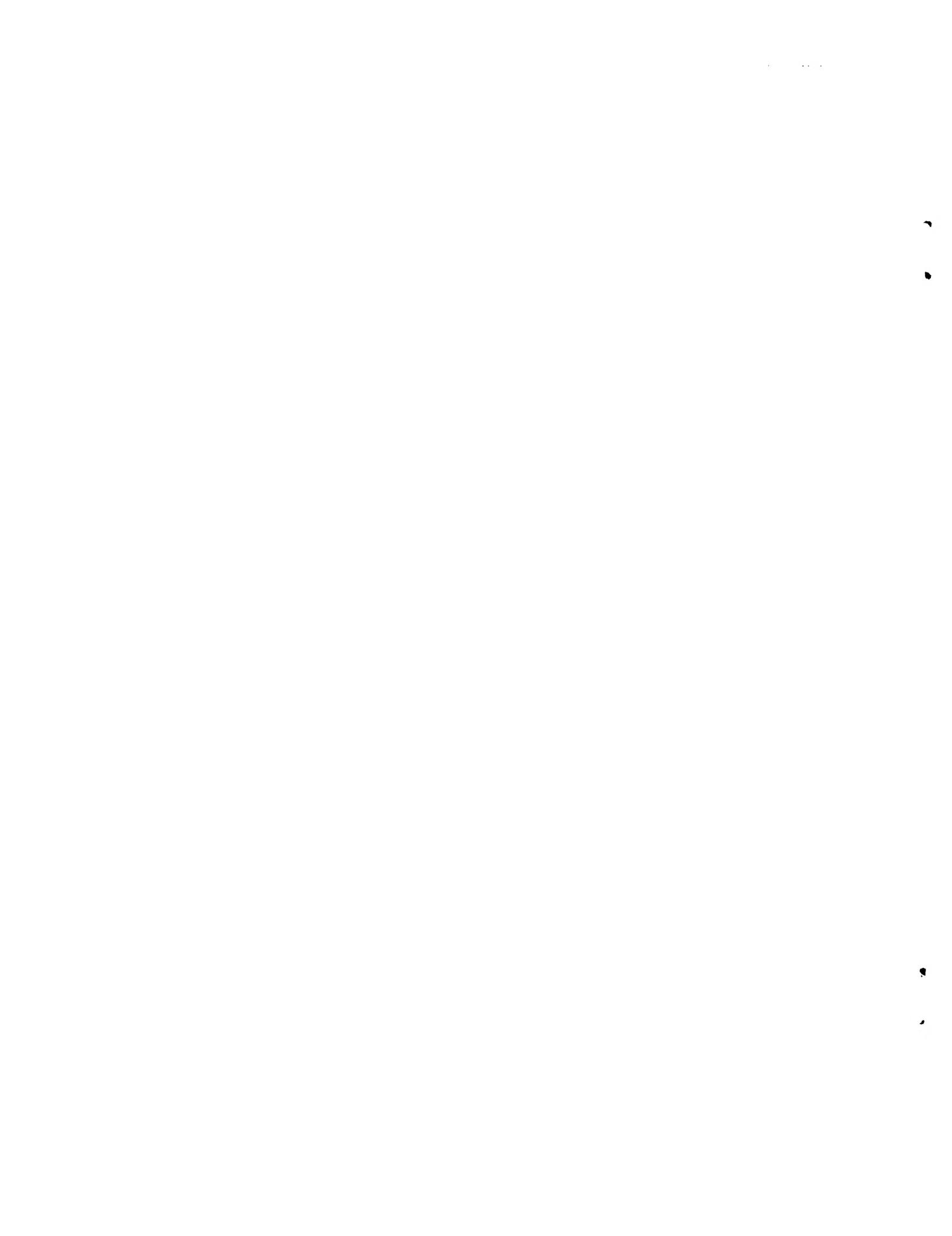
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
BE 693135	A 25-07-1967	CH	539089 A	31-08-1973
		DE	1669590 A	05-01-1972
		FR	1508823 A	25-03-1968
		GB	1169602 A	05-11-1969
		NL	6701023 A	26-07-1967
		SE	348142 B	28-08-1972
		US	3407096 A	22-10-1968
		US	3407249 A	22-10-1968



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la de Internationale No

PCI/FR 98/00210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 C08J5/18 C08K3/00 C08L101/00 C08L23/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 CIB 6 C08J C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 693 135 A (SHOWA GUM KK) 25 juillet 1967 voir page 1, ligne 20 - page 2, alinéa 1 voir page 3, ligne 13 - page 4, ligne 9 voir page 6, alinéa 1 voir page 7, ligne 1 - ligne 13 voir page 9, alinéa 3; revendications ---	1-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 82-62801E XP002065406 & JP 57 100 142 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) voir abrégé --- -/-	1-20

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/06/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clemente Garcia, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 98/00210

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 178 (E-1196), 28 avril 1992 & JP 04 022062 A (KURARAY CHEM CORP), 27 janvier 1992, cité dans la demande voir abrégé -----	1-29

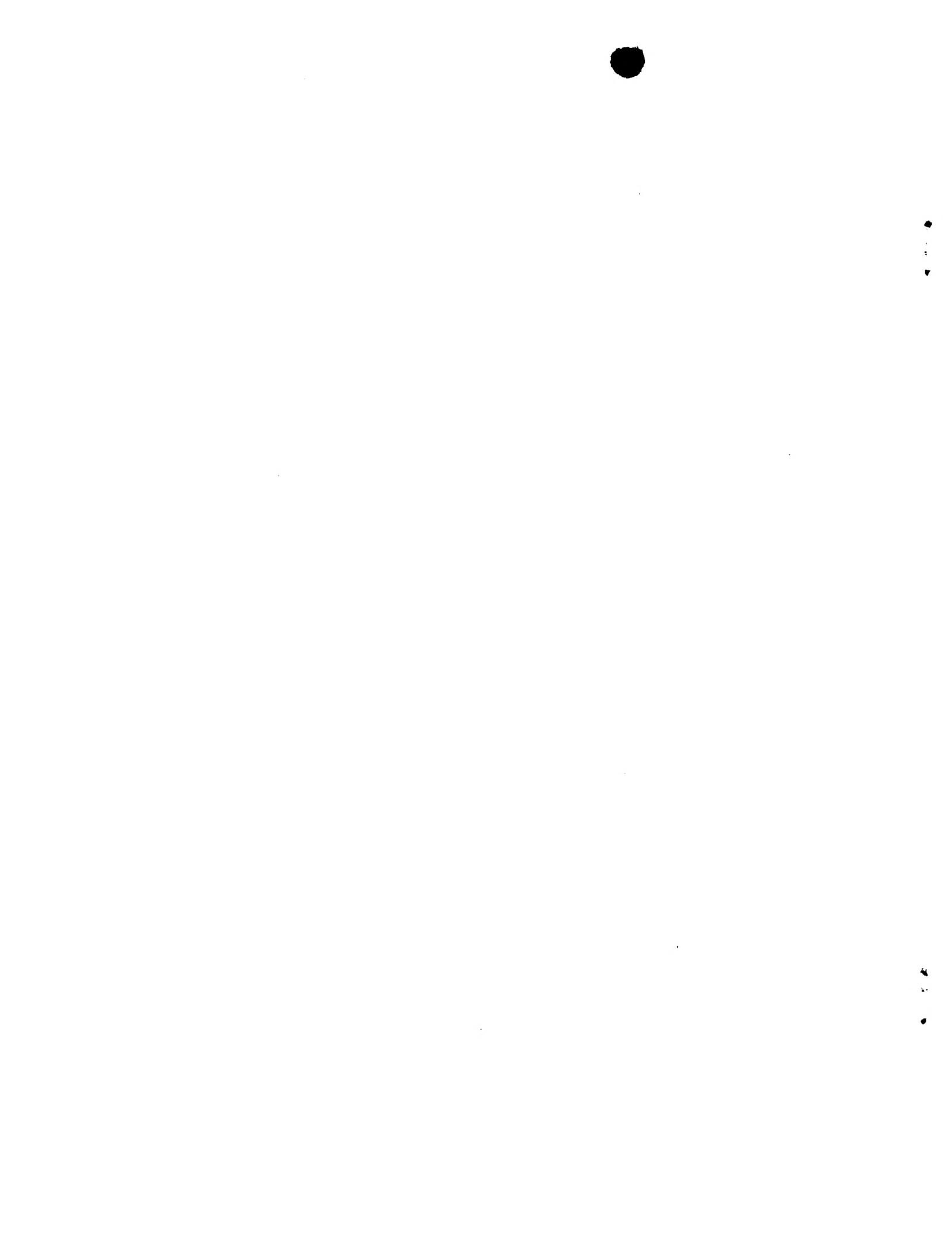
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 98/00210

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
BE 693135	A 25-07-1967	CH	539089 A	31-08-1973
		DE	1669590 A	05-01-1972
		FR	1508823 A	25-03-1968
		GB	1169602 A	05-11-1969
		NL	6701023 A	26-07-1967
		SE	348142 B	28-08-1972
		US	3407096 A	22-10-1968
		US	3407249 A	22-10-1968



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International patent classification⁶:</p> <p>C08J 5/18, C08K 3/00, C08L 101/00, 23/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) International publication number: WO 98/34977</p> <p>(43) International publication date: 13 August 1998 (13.08.98)</p>
<p>(21) International application number: PCT/FR98/00210</p> <p>(22) International filing date: 5 February 1998 (05.02.98)</p>		
<p>(30) Data relating to the priority: 97/01,350 6 February 1997 (06.02.97) FR</p>		
<p>(71) Applicants (for all designated States except US): ELECTRICITE DE FRANCE (SERVICE NATIONAL) [FR/FR]; 2, rue Louis Murat, F-75008 Paris (FR). BOLLORE TECHNOLOGIES [FR/FR]; Odet, F-29000 Quimper (FR).</p>		<p>(81) Designated states: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p>
<p>(72) Inventors; and</p> <p>(75) Inventors/Applicants (US only): Jean-François PENNEAU [FR/FR]; 27, rue Bernard Palissy, F-77210 Avon (FR). François CAPITAINE [FR/FR]; 47, Bourg, F-29170 Pleuven (FR). Philippe LE GOFF [FR/FR]; Bâtiment A, 36, avenue Thiers, F-77000 Melun (FR).</p>		<p>Published With the International Search Report. Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received.</p>
<p>(74) Representatives: Jean-Jacques MARTIN etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</p>		

As printed

(54) Title: POROUS COMPOSITE PRODUCT PARTICULARLY WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA, METHOD FOR PREPARING AND ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ASSEMBLY FORMED WITH A POROUS COMPOSITE FILM

(54) Titre: PRODUIT COMPOSITE POREUX NOTAMMENT DE HAUTE SURFACE SPECIFIQUE. PROCEDE DE PREPARATION ET ELECTRODE POUR ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE FORMEE D'UN FILM COMPOSITE POREUX

(57) Abstract

The invention concerns a porous composite product in particular with high specific surface area, characterised in that it is formed of a polymeric material and at least 20 % of one or several fillers, and in that the product is obtainable by extrusion. The invention also concerns a method for preparing a porous composite product characterised in that it consists in: a) forming a mixture containing one or several insoluble polymers, one or several soluble or calcinable polymers, one or several fillers; b) extruding said mixture for forming an extruded precursor product; c) eliminating the soluble or calcinable polymer(s) of the extruded precursor product; recuperating the porous composite product. The invention also concerns all extruded object consisting of a porous composite product in particular with high specific area. Finally it concerns an electrode formed of a film of porous composite product.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et au moins 20 % d'une ou plusieurs charges, et en ce que ledit produit est susceptible d'être obtenu par extrusion. Elle concerne également un procédé de préparation d'un produit composite poreux caractérisé en ce que: a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges; b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé; c) on élimine les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé; d) on récupère le produit composite poreux. Elle concerne tout objet extrudé constitué d'un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique. Elle concerne enfin une électrode formée d'un film de produit composite poreux.



ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia-Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	Former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Fasso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Vietnam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Ivory Coast	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		



POROUS COMPOSITE PRODUCT, IN PARTICULAR WITH A HIGH
SPECIFIC SURFACE, PREPARATION PROCESS AND ELECTRODE
FORMED OF A POROUS COMPOSITE FILM FOR AN ELECTRO-
CHEMICAL ASSEMBLY

5

The invention relates to a porous composite product, in particular in the form of a film, in particular with a high specific surface, and to a process for the preparation of such a product.

10 It also relates to the precursor composite product of use in carrying out the said process.

15 It also relates to the application of the porous composite product in the form of a film as electrode for the entire range of electrochemical products and to the application in general of the porous composite product, with a high specific surface, in the field of selective membranes, of packaging or of catalysis.

20 Low density porous films are already known, in particular by Patent Application EP-A-283,187, which are obtained by spinning, at the melting temperature, a mixture of a first thermoplastic polymer and of a second thermoplastic polymer and then removing the 25 second polymer by means of an appropriate solvent. Such a porous film can be used for various applications, in particular in the field of filtration or of separation.

30 Patent Application EP-A-430,439 discloses a process for improving the production of such films, in which a mixture of a first thermoplastic polymer and of a second immiscible thermoplastic polymer is extruded through a die and then removing the immiscible polymer by means of a solvent, the process being characterized in that a perforated barrier plate is interposed 35 upstream of the die, so as to obtain a porous structure comprising a longitudinal region of low porosity and another longitudinal region of higher porosity.

Furthermore, polarizable electrodes are known which can be used in electrical capacitors of the



double-layer type which are capable of being charged with, or of discharging, a large amount of electric charge.

5 The polarizable electrodes which can be used in supercapacitors are based on an ideally polarizable material which is light and which has a large exchange surface area, such as active charcoal, which is a carbonaceous material with a high specific surface, in particular greater than $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 For an electrode to exhibit the maximum efficiency, it must have a maximum proportion of active mass and an optimum accessibility to this mass. The latter property requires that it should have an open porous structure. This is the case, for example, with 15 electrodes made of activated fabric: an active charcoal fabric is manufactured from a fabric based on viscose or on polyacrylonitrile, which fabric is carbonized and then activated.

20 However, such electrodes are expensive and exhibit a high and uneven thickness (generally greater than $300 \mu\text{m}$). Furthermore, although such a production method makes it possible, at least in theory, to employ a spooling technology, it turns out in practice that such an operation is difficult to carry out.

25 Electrodes with a very high proportion of active mass (generally greater than 98%) can also be obtained by sintering. Active charcoal and various additives, in particular conducting black, are mixed mechanically with a liquid until a suspension is 30 obtained. The solution obtained is poured over a filtering partition, which is placed under partial vacuum. After a certain time, all the components are deposited homogeneously on the filtering partition, whereas the liquid has passed through this partition. 35 The partial vacuum creates a degree of cohesion between the components, equivalent to compacting under pressure. The electrode is the dry material recovered on the partition.



However, as above, this technology exhibits numerous disadvantages. In particular, it lends itself with difficulty to the use of a spooling technology and the thickness, homogeneity and evenness of the 5 electrodes are difficult to control. Furthermore, the processes are limited in the choice of the polymers. In particular, polyolefins cannot be used.

The carbonaceous filler can also be mixed mechanically with a binding polymer in a small 10 proportion, for example 3% of Teflon, until a very viscous paste is obtained, and then rolling in order to give a sheet which is cut up using a hollow punch in order to produce an electrode.

This process results in the same disadvantages 15 as the preceding production methods.

A process for manufacture by coating is also mentioned, in which process the active filler and one or more additives, such as a binding polymer, are mixed with a solvent until a paste of controlled viscosity is 20 obtained. The latter is coated onto a support sheet which can act subsequently as current collector. The sheet passes into an oven in order for the solvent to be evaporated.

The deposit can be relatively thin (down to a 25 few microns) and homogeneous and the proportion of active mass is high.

It is nevertheless a process which is difficult to implement because of the possible use of solvents which can be toxic.

30 The electrodes in the form of films, in particular of polyolefin films, which make it possible to employ a spooling technology are also known.

These polarizable electrodes are based on a carbonaceous material, for example an active charcoal 35 with a high specific surface, in particular at 1000 m²/g, and on a binder, such as polyolefins, in particular polyethylene or polypropylene, or other polymers, such as polyesters, polycarbonates or polyimides.



Polarizable electrodes using a polyethylene or polypropylene binder and an active charcoal powder have been provided, for example (JP-A-22062/92).

5 However, polarizable electrodes based on a binder such as polyethylene or polypropylene exhibit a very low porosity.

Such phenomena also occur with the other binders cited above.

10 Document BE-A-693,135 discloses porous sheets of polytetrafluoroethylene entirely in the form of fibrils comprising conducting filler materials, such as graphite or a metal, up to 98% of the weight of the sheet.

15 This type of structure is obtained by mixing an aqueous dispersion of polytetrafluoroethylene particles with an extractable polymer, followed by milling. This milling constitutes a critical stage which results in the shearing of the polytetrafluoroethylene particles and the conversion of the particles into a network of 20 elongated fibers. Extrusion is then carried out and then the extractable polymer is removed. The final structure exhibits pores of greater than 0.1 μm . These sheets can be used as electrode in fuel cells.

25 The abstract of Japanese document JP-A-57100142 discloses the production of a porous membrane which consists in extruding a mixture, by volume, of 15-60% of a polyolefin resin; 3-40% of a polyether; 20 to 80%, by volume, of an extractable, finely divided powder; and 0.5 to 10% of an insoluble powder and in then 30 extracting the polyether and the extractable powder. The Applicant has confirmed that it is impossible by the process disclosed in this document to obtain sheets comprising a higher proportion of filler without seriously affecting the mechanical properties.

35 It would therefore be desirable to produce porous electrodes formed of a binder and of fillers, in particular with a high specific surface, which can be produced in a large amount which make it possible to employ a spooling technology.



The aim of the present invention is specifically to provide a solution to this technical problem.

One object of the present invention is to 5 provide novel porous composite products having in particular a high specific surface.

Another object of the present invention is to provide composite films, in particular with a high specific surface, with a high content of fillers, which 10 make it possible to employ a spooling technology.

Another object of the present invention is to make it possible to use a broad choice of polymers.

Another object of the present invention is to provide porous composite products or films which are 15 inexpensive to manufacture.

Another object of the present invention is to make it possible to obtain products of varied shape, because of the extrusion technique used, which can be employed, such as pipes, rods, films or any other 20 extruded object.

Another object of the present invention is to provide carbonaceous electrodes in the form of thin, homogeneous, ideally polarizable porous films which exhibit a very high proportion of active mass.

25 Another subject-matter of the present invention relates to the applications of the porous composite products as selective membrane, packaging films or insulating films.

The invention firstly relates to a porous 30 composite product, in particular with a high specific surface, characterized in that it comprises a polymeric material and at least 20% of one or more fillers, in particular with a high specific surface, the said product being capable of being obtained by extrusion.

35 The expression "product" is intended to denote an assembly, the cohesion of which is sufficient for it to retain its integrity without being supported.

It is significant to note that the products according to the invention exhibit a novel structure

because of the very high homogeneity of the distribution of the filler, in particular with a high specific surface, in the polymeric material and because of its continuous structure. Furthermore, the polymeric material is non-fibrillated.

This is one of the essential characteristics of the product according to the invention, as the Applicant has observed that a product which does not exhibit a sufficient homogeneity results in inadequate mechanical properties for the level of fillers indicated above.

The expression "capable of being obtained by extrusion" means that the composite product exhibits the characteristics of an extruded product.

In order for the product "capable of being obtained by extrusion" to exhibit the required homogeneity, it is necessary for this extrusion to be carried out on a mixture which is as homogeneous as possible. Such a homogeneous mixture can be obtained from a twin-screw extruder. Other appropriate mixers can also be used.

The products concerned are therefore fundamentally different from those which can be obtained by the coating technique as was described in the preamble of the description.

Preferably, one of the essential characteristics of the porous composite product according to the invention is that it exhibits a high specific surface.

The specific surface is evaluated by the "BET" measurement as described, for example, in the publication Technique de l'ingénieur [Art of the Engineer], Pbis 45-1 (Etude de structure - mesure de surface spécifique) [Structure study - measurement of specific surface], Jean Charpin and Bernard Rasneur.

The specific surface of the porous composite product according to the invention is greater than approximately $10 \text{ m}^2/\text{g}$ and preferably greater than



20 m²/g. Advantageously, of between 20 m²/g and 100 m²/g.

The porosity of the product is, by volume, greater than 5%. It is generally less than 5 approximately 80%.

For applications in supercapacitors or accumulators, the porosity is generally between 15 and 50%.

This mean diameter of the pores is generally 10 less than 1 μm. According to a preferred alternative form, the mean diameter of the pores is less than 0.5 μm, preferably less than 0.1 μm, advantageously less than 0.02 μm.

In the specific case of fluorinated 15 polyolefins, the diameter of the pores is generally less than 0.5 μm. This is the case in particular with polytetrafluoroethylene.

In addition to the high BET specific surface 20 and the mechanical properties, these products are noteworthy in that the electrochemical capacity is greater than 2 F/g, preferably greater than 10 F/g.

In the case of an electrode for a supercapacitor, the desired porosity is mesoporous, whereas, in the case of Belgian Patent 693,135, which relates to 25 an electrode for "fuel cell" application, the desired porosity must be open (macroporous) in order to allow a high fuel flow.

In the case of porous composite products in the 30 form of films, it should be noted that these films exhibit noteworthy mechanical properties which allow them to be employed by the spooling technology. In general, these films exhibit a tensile strength at break of greater than 4 MPa, advantageous of greater than 6 MPa, at room temperature.

35 Mention may be made, among fillers, of carbons, such as graphites or carbon blacks with a low specific surface, metal oxides, silica or talcs.

Mention is in particular made, among fillers with a high specific surface which are suitable for the



5 production of such composite products, of carbonaceous materials or inorganic and metallic particles with a high specific surface, such as, for example, Raney metals, rare earth metal oxides, porous ceramics, or perlites, zeolites or clays.

The properties required for a carbonaceous material are an expanded surface per unit of high weight, a low electrical resistance and good electrochemical stability.

10 The carbonaceous materials can be provided in the form of powders and are obtained, for example, from oil pitch, phenolic resins, coconut shells and other organic products.

15 An active charcoal exhibits in particular a specific surface (BET) of between 300 and 3000 m²/g, preferably of greater than 1000 m²/g.

20 The polymeric material is formed of thermoplastic elastomers or polymers which are insoluble in aqueous and/or organic solvents and which ensure the cohesion of the product (structural polymers or elastomers) and of thermoplastic polymers or elastomers with polar groups which remain in the product after the implementation of the manufacturing process which results in the said porous product or film.

25 Mention is in particular made, among insoluble elastomers or polymers, of polyolefins, such as polypropylenes, polyethylenes or copolymers of ethylene and of propylene. These polyolefins are such that they can be produced in the form of films and are well known 30 in particular as packaging films. They are, for example, low or high density polyethylene optionally comprising, as copolymer, a greater or lesser proportion of an alpha-olefin.

35 They may also be polyamides, such as polyether-block-polyamides, polyimides, vinyl copolymers with a high proportion of ethylene monomers, such as poly(ethylene/vinyl acetate) with a high proportion of ethylene monomers, acrylic polymers, aromatic polymers, such as polystyrenes, for example polystyrene-butadiene



copolymer, fluorinated polymers, such as poly(vinylidene fluoride), or copolymers formed from monomers belonging to one of the abovementioned families, for example vinylidene fluoride and hexafluoropropylene copolymers or vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers.

The thermoplastic elastomers or polymers which are insoluble in the solvents are preferably chosen from the group of the polyolefins.

10 Mention is in particular made, among the soluble polymers, of polymers which are soluble in the following solvents: water, alcohols, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran or acetone.

15 With the proviso, of course, that the degree of polymerization is appropriate to removal by solvent, the soluble polymers are in particular chosen from polyethers, such as polyoxyethylene or polyoxo-propylene, or polyalcohols, such as poly(vinyl alcohol) or ethylene-vinyl alcohol copolymers. Mention is in 20 particular made, among these polymers, of those for which the molecular mass is between 200,000 and 1,000,000, advantageously polyethers.

Mention is also made of polymers which can be calcined according to the usual methods.

25 The calcinable polymers correspond to the polymers which are soluble in the solvents mentioned above and can also be chosen from polymers with a decomposition temperature below that of the structural polymer or elastomer, for example cellulose.

30 The choice of these polymers can be made in a known way by simple tests within the scope of a person skilled in the art.

35 The composite product preferably comprises at least 20% by weight of fillers, advantageously between 30 and 90%, preferably between 50 and 85%.

The composite product preferably comprises 10 to 40% of thermoplastic polymers or elastomers which are insoluble in aqueous and/or organic solvents and 5



to 40% of polymers which are soluble in aqueous and/or organic solvents.

More preferably, the composite product comprises:

5 - 10 to 40% of polyolefin,
 - 5 to 40% of polyether,
 - fillers, q.s. for 100%.

Another characteristic of the porous composite product according to the invention lies in the fact
10 that it is provided in a homogeneous and even form, that is to say that the fillers are intimately mixed with the polymeric material, unlike, for example, the sheets obtained by coating a mixture of carbonaceous fillers with a small proportion of binding polymer of
15 the polytetrafluoroethylene type.

The composite products according to the invention can be provided in the form of a film and exhibit the advantage of being able to be employed using spooling technology.

20 These films avoid the use of a support.

The invention also relates to a process for the preparation of a composite product as described above, characterized in that:

25 a) a mixture comprising one or more insoluble polymers, one or more soluble or calcinable polymers and one or more fillers with a high specific surface is formed,
 b) the said mixture is extruded, so as to form an extruded precursor product,
30 c) the soluble or calcinable polymer or polymers is/are removed from the extruded precursor product,
 d) the porous composite product is recovered.

The said process is therefore an extrusion-removal process which makes it possible to obtain a porous composite product with a high specific surface.

The expression "removed" is intended to indicate that a substantial portion of the soluble or calcinable polymers is eliminated in order to form

pores, it being understood that it is not very probable that these polymers will be completely removed, due in particular to their affinity for the active charcoal.

In phase a) of the process, all the 5 constituents, namely one or more solvent-insoluble polymers which correspond to the polymeric material forming the structure of the composite product, one or more other solvent-soluble or calcinable polymer or polymers and one or more fillers with a high specific 10 surface, are homogeneously mixed, whether by dissolving or suspending, it being known that the polymers ensuring the cohesion of the composite product (insoluble polymers) and the fillers with a high specific surface are not removed during stage c). The 15 mixing can also be carried out by means of the extruder which allows stage b) to be carried out.

From among the soluble polymers which will be removed during stage c) may be chosen any soluble 20 polymer which can be mixed according to stage a) and mention is in particular made of polymers which are soluble, for example, in water, alcohols, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran or acetone.

With the proviso, of course, that the degree of 25 polymerization is appropriate to removal by solvent, the soluble polymers are chosen in particular from polyethers, such as polyoxyethylene or polyoxypropylene, or polyalcohols, such as poly(vinyl alcohol) or ethylene/vinyl alcohol copolymers.

Mention is also made, by way of polymers which 30 can be removed in order to form pores, of polymers which can be calcined according to the usual methods.

The calcinable polymers can be chosen from polymers with a decomposition temperature below that of 35 the structural polymer or elastomer, for example cellulose. -

The choice of these polymers can be made in a known way by simple tests within the scope of a person skilled in the art.



The various constituents of the product are mixed at an appropriate temperature, in particular by means of an extruder. In this case, stages a) and b) are carried out simultaneously in order to give an 5 intermediate precursor product exhibiting a very low BET specific surface (less than approximately 1 m²/g).

The precursor product can be re-extruded in the form of a film, in particular a thin film with a thickness of less than approximately 300 µm.

10 According to an advantageous alternative form, stage b) is therefore carried out in two stages:

- a first extrusion stage (i) consisting in forming granules,

15 - a second extrusion stage (ii) consisting in forming a film.

The first stage is advantageously carried out in a corotating twin-screw extruder, with a rod die for example, whereas the second stage is advantageously carried out in a single-screw extruder with a flat die.

20 The extruded precursor product, either in the form of granules or in the form of films, is subsequently subjected to the removal stage c) in which the soluble polymer is eliminated.

25 This removal stage can be carried out in particular by dissolving the soluble polymer by bringing it into contact with an appropriate solvent.

30 A calcination can also be carried out according to a known process which consists in slowly raising the temperature up to the decomposition temperature of the polymer to be removed.

The products are subsequently recovered and exhibit a "BET" specific surface of greater than approximately 10 m²/g, preferably of greater than approximately 20 m²/g.

35 Another subject-matter of the invention is therefore the porous composite products with a high specific surface formed of a polymeric material and of one or more fillers with a high specific surface, characterized in that they are capable of being

obtained by the extrusion-removal process as described above.

Another subject-matter of the present invention is the precursor products obtained before the removal 5 stage, these precursor products, of use in particular in carrying out the process described above, comprise one or more solvent-insoluble polymers, one or more other solvent-soluble or calcinable polymers and one or more fillers with a high specific surface.

10 The insoluble polymers/soluble or calcinable polymers ratio by weight is preferably between 0.1 and 5, advantageous 0.1 and 2.

15 The proportion of fillers with a high specific surface in the solvent-free mixture leading to the precursor product is preferably between 20 and 60% by weight.

20 The invention also relates to an electrode in the form of a film, which electrode is formed of a porous composite product with a high specific surface according to the invention.

These electrodes in the form of porous films can generally be used for the production of electrochemical assemblies, such as accumulators, double-layer capacitors or supercapacitors.

25 The supercapacitors are formed in a known way of two polarizable electrodes and of a separator impregnated with an electrolyte. These assemblies are also denoted by the term "electrolytic double-layer capacitor".

30 The electrodes according to the invention greatly improve the capacity of the films, in particular by the very high proportion of active mass which can be obtained.

35 Particular mention is made of the following fields of applications:

- Porous electrodes for the electrochemical storage of energy [electrochemical generators, redox accumulators, air accumulators, electrochemical supercapacitors or double-layer capacitors, or fuel cells].



- Porous electrodes for electrodialysis processes [production of drinking water, production of salt from sea water, demineralization of organic products (wheys, milk, wine, and the like), 5 desalination of water for consumption, softening of boiler water or decontamination of nuclear power station effluents].

- Porous electrodes for capacitive deionization processes [production of drinking water, production of 10 salt from sea water, demineralization of organic products (wheys, milk, wine, and the like), desalination of water for consumption, softening of boiler water or decontamination of nuclear power station effluents].

15 - Porous electrodes for electrolysis processes [production of chlorine and sodium hydroxide, electrolysis of water or production of acid and a base from a salt].

- Electromembranes for dialysis and electro- 20 dialysis processes [production of drinking water, production of salt from sea water, demineralization of organic products (wheys, milk, wine, and the like), desalination of water for consumption, softening of boiler water or decontamination of nuclear power 25 station effluents].

- Electromembranes for filtration processes [selective electrofiltration of organic products or microfiltration].

The invention also relates to the application 30 of these composite products in the form of granules or films:

- to methods for filtration and for adsorption, for example dehumidification of gaseous or liquid surroundings, selective adsorption (physical and/or chemical), molecular sieves or filtration of polluted air, 35 - to catalysis, - to energy exchanges (for example, thermal or sound insulation or heat exchangers),



- to packaging, in particular the packaging of delicate products requiring selective permeability.

5 The invention is now illustrated by the following examples, given by way of indication:

Example 1:

The proportions by mass of the starting compounds (powders) are as follows:

- 40% active charcoal (with a specific surface of 1250 m²/g)
- 20% ethylene-propylene copolymer
- 40% polyoxyethylene (POE 300,000).

15 The combined powdered constituents are mixed as homogeneously as possible by mixing by means of a corotating twin-screw extruder with a length of 40D and with two kneading regions and three transportation regions. The device used is a twin-screw with a diameter of 58 mm and the temperature profile used is as follows:

20 50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Die pressure: 8 MPa

Number of revolutions per minute: 85

Throughput: 34 kg/h.

25 The granules obtained are introduced into a single-screw with a length of 30D for extrusion of a primary mixture. The device used is a twin-screw with a diameter of 30 mm and the temperature profile used is as follows:

165/170/170/170/185°C.

30 Die pressure: 8 MPa

Number of revolutions per minute: 10

Throughput: 2 kg/h.

The film obtained has a thickness of 200 µm.

35 The following stage consists in immersing the film obtained in water at room temperature for a residence time of 5 minutes. The film is then dried at 40°C for 1 hour.

The mean proportions by mass of the compounds after treatment are as follows:



- 52% active charcoal
- 26% ethylene-propylene copolymer
- 22% polyoxyethylene.

It is possible to metallize with aluminum (for 5 example: $0.5 \Omega/\square$) the films obtained, before or after treatment, in a metallizing device at a pressure of the order of 0.01 Pa (10⁻⁴ mbar).

10 The physical characterization of the films obtained, metallized or otherwise, results in the following data:

- elongation at break (see table below)
- spooling tension (core with a diameter of 6 mm): 0.05 g/ $\mu\text{m}/\text{mm}$
- electrochemical capacity of 26 F/g of 15 electrode (measured via the slope of the discharge curve of the supercapacitor, in galvanostatic mode)
- "BET" specific surface of less than 1 m^2/g of film at the outlet of the extrusion and "BET" specific surface of 28 m^2/g of film after passing into water 20 according to the method which consists in immersing the electrode for approximately five minutes.

Example 2

25 The proportions by mass of the starting compounds (powders) are as follows:

- 40% active charcoal (with a specific surface of 1250 m^2/g)
- 10% ethylene-propylene copolymer
- 50% polyoxyethylene (POE 300,000).

30 The combined powdered constituents are mixed as homogeneously as possible by mixing by means of a corotating twin-screw extruder with a length of 25D and with two kneading regions and three transportation regions. The device used is a twin-screw with a 35 diameter of 19 mm and the temperature profile used is as follows: 160/170/180/190/200°C

Die pressure: 10.5 MPa

Number of revolutions per minute: 400

Throughput: 1.8 kg/h.



5 The granules obtained are introduced into a single-screw with a length of 30D for extrusion of a primary mixture. The device used is a twin-screw with a diameter of 30 mm and the temperature profile used is as follows: 160/170/180/190/220°C.

Die pressure: 17.5 MPa

Number of revolutions per minute: 15

Throughput: 2.5 kg/h. The film obtained has a thickness of 180 μ m.

10 The next stage consists in immersing the film obtained in water at room temperature for a residence time of 5 minutes. The film is then dried at 40°C for 1 hour.

15 The mean proportions by mass of the compounds after treatment are as follows:

- 60% active charcoal
- 15% ethylene-propylene copolymer
- 25% polyoxyethylene.

20 It is then possible to metallize with aluminum (for example: 0.5 Ω/\square the films obtained in a metallizing device at a pressure of the order of 0.01 Pa (10^{-4} mbar).

25 The physical characterization of the films obtained, metallized or otherwise, results in the following data:

- elongation at break (see table below)
- spooling tension (core with a diameter of 6 mm): 0.05 $/ \mu\text{m}/\text{mm}$
- electrochemical capacity of 26 F/g of electrode according to the method described in Example 1
- "BET" specific surface of less than 1 m^2/g of film at the outlet of the extrusion and "BET" specific surface of 60 m^2/g of film after passing into water according to the method described in Example 1.



Mechanical characterization measurement of
the films obtained

Temperature	Film	Elongation at break (%)	Modulus of elasticity (Dn/mm ²)	Force (Mpa)
20°C	Example 1	0.97	134	8.3
20°C	Example 2	0.89	170	9.3
40°C	Example 1	1.14	88	6.1
40°C	Example 2	1.20	125	7.2
60°C	Example 1	5.73	22	2.0
60°C	Example 2	1.68	30	2.6

5 Example 3

The proportions by mass of the starting compounds (powders) are as follows:

- 40% active charcoal (active charcoal with a specific surface of 1250 m²/g)

10 - 20% ethylene-propylene copolymer
- 40% polyoxyethylene (POE 300,000).

The combined powdered constituents are mixed as homogeneously as possible by mixing by means of a corotating twin-screw extruder with a length of 40D and 15 with two kneading regions and three transportation regions. The device used is a twin-screw with a diameter of 58 mm and the temperature profile used is as follows:

50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

20 Die pressure: 8 MPa

Number of revolutions per minute: 85

Throughput: 34 kg/h.

The next stage consists in immersing the granules obtained (2 mm² mm) in water at room 25 temperature for a residence time of 5 minutes. The film is then dried at 40°C for 1 hour.

The mean proportions by mass of the compounds after treatment are as follows:

30 - 60% active charcoal
- 15% ethylene-propylene copolymer



- 25% polyoxyethylene.

The granules obtained exhibit an expanded surface of 30 $\text{m}^2/\text{g.}$



CLAIMS

1. Porous composite product, characterized in that
5 it is formed of a polymeric material and at least 20% of one or more fillers and in that the said product is capable of being obtained by extrusion.
2. Porous composite product according to Claim 1, characterized in that it exhibits a high specific
10 surface.
3. Composite product according to Claim 1 or 2, characterized in that the mean diameter of the pores is less than 0.5 μm .
4. Composite product according to Claim 1,
15 characterized in that the polymeric material comprises elastomers or polymers chosen from the group consisting of polyolefins, which are optionally fluorinated, acrylic polymers, aromatic polymers, polyamides, polyimides, vinyl polymers with a high proportion of
20 ethyl monomers and optionally thermoplastic polymers or elastomers, soluble in polar organic solvents or water, which remain after the implementation of the manufacturing process.
5. Composite product according to Claim 4,
25 characterized in that the polymeric material comprises elastomers or polymers chosen from the group consisting of polyethylenes, polypropylenes, ethylene- α -olefin copolymers and optionally thermoplastic polymers or elastomers, soluble in polar organic solvents or water,
30 which remain after the implementation of the manufacturing process.
6. Composite product according to either of Claims 4 and 5, characterized in that the thermoplastic elastomers, soluble in polar organic solvents or water,
35 which remain after the implementation of the manufacturing process are chosen from polyethers, poly(vinyl alcohol)s or ethylene-vinyl alcohol copolymers, preferably polyethers with a molecular mass of between 200,000 and 1,000,000.



7. Composite product according to Claim 6, characterized in that the composite product comprises:

- 10 to 40% of polyolefin,
- 5 to 40% of polyether,
- fillers, q.s. for 100%.

5

8. Composite product according to Claim 1, characterized in that the filler is chosen from fillers with a high specific surface, composed in particular of active charcoal, inorganic particles or metallic particles.

10

9. Composite product according to Claim 8, characterized in that the filler exhibits a specific surface of between 300 and 3000 m²/g.

10. Composite product according to one of the preceding claims, characterized in that it comprises between 30% and 90% by weight of filler.

15 11. Composite product according to Claim 10, characterized in that it comprises 50 to 85% by weight of filler.

20 12. Composite product according to one of the preceding claims, characterized in that it exhibits a "BET" specific surface of greater than 10 m²/g, preferably of greater than 20 m²/g.

13. Composite product according to one of the preceding claims, characterized in that it is provided 25 in the form of a film.

30 14. Composite product according to Claim 13, characterized in that the product in the form of a film exhibits a tensile strength at break of greater than 4 Mpa, preferably of greater than 6 MPa.

15. Composite product according to one of Claims 1 to 12, characterized in that it is provided in the form of granules.

35 16. Process for the preparation of a porous composite product according to one of Claims 1 to 15, characterized in that: -

- a) a homogeneous mixture comprising one or more insoluble polymers, one or more soluble or



calcinable polymers and one or more fillers, in particular with a high specific surface, is formed,

b) the said mixture is extruded, so as to form an extruded precursor product,

5 c) the soluble or calcinable polymer or polymers is/are removed from the extruded precursor product, in order to form pores,

d) the porous composite product is recovered.

10 17. Preparation process according to Claim 16, characterized in that the removal of stage c) is carried out by bringing the extruded precursor product into contact with an appropriate solvent.

15 18. Preparation process according to Claim 17, characterized in that the removal of stage c) is carried out by subjecting the extruded precursor product to a calcination.

20 19. Preparation process according to Claim 16, characterized in that stage a) is carried out by means of a mixer or of a twin-screw extruder, ensuring homogeneous mixing of the polymers and of the fillers, in particular with a high specific surface.

25 20. Preparation process according to one of Claims 16 to 19, characterized in that the insoluble polymer/soluble or calcinable polymer ratio by weight is between 0.1 and 5.

30 21. Extruded composite precursor product of use in particular in carrying out the process according to one of Claims 16 to 19, comprising one or more insoluble polymers, one or more other soluble or calcinable polymers and one or more fillers, in particular with a high specific surface.

35 22. Electrode for an electrochemical assembly, such as an electrochemical generator or accumulator, characterized in that it is formed of a film of porous composite product according to Claim 13 or 14 with an electrochemical capacity of greater than 2 F/g, preferably of greater than 10 F/g, and of an electro-chemically active material.



23. Electrode for a supercapacitor or capacitor, characterized in that it is formed of a film of porous composite product according to Claim 13 or 14, characterized in that the electrochemical capacity is
5 greater than 2 F/g, preferably greater than 10 F/g.

24. Electrochemical assembly, in particular an electrochemical generator, capacitor or supercapacitor comprising two electrodes according to Claim 22 or 23 and a separator impregnated with an electrolyte.

10 25. Application of the composite products according to either of Claims 13 and 14 for the electrochemical storage of energy.

15 26. Application of the composite products according to either of Claims 13 and 14 for packaging or insulation.

27. Application of the composite products according to one of Claims 1 to 12 and 15 for selective filtration.

20 28. Application of the composite products according to either of Claims 13 and 14 for electrodialysis or capacitive deionization processes.

29. Application of the composite products according to either of Claims 13 and 14 for the electrolysis process.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/00210A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J5/18 C08K3/00 C08L101/00 C08L23/16

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 693 135 A (SHOWA GUM KK) 25 July 1967 see page 1, line 20 - page 2, paragraph 1 see page 3, line 13 - page 4, line 9 see page 6, paragraph 1 see page 7, line 1 - line 13 see page 9, paragraph 3; claims ----	1-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 82-62801E XP002065406 & JP 57 100 142 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) see abstract ----	1-20 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 1998

Date of mailing of the international search report

08/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 178 (E-1196), 28 April 1992 & JP 04 022062 A (KURARAY CHEM CORP), 27 January 1992, cited in the application see abstract -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
BE 693135	A 25-07-1967	CH	539089 A	31-08-1973
		DE	1669590 A	05-01-1972
		FR	1508823 A	25-03-1968
		-GB	1169602 A	05-11-1969
		NL	6701023 A	26-07-1967
		SE	348142 B	28-08-1972
		US	3407096 A	22-10-1968
		US	3407249 A	22-10-1968



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la recherche internationale No

PCI/FR 98/00210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 C08J5/18 C08K3/00 C08L101/00 C08L23/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08J C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 693 135 A (SHOWA GUM KK) 25 juillet 1967 voir page 1, ligne 20 - page 2, alinéa 1 voir page 3, ligne 13 - page 4, ligne 9 voir page 6, alinéa 1 voir page 7, ligne 1 - ligne 13 voir page 9, alinéa 3; revendications ----	1-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 82-62801E XP002065406 & JP 57 100 142 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) voir abrégé ----	1-20 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constitutifs la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/06/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clemente Garcia, R



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Recherche Internationale No

PC./FR 98/00210

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 178 (E-1196), 28 avril 1992 & JP 04 022062 A (KURARAY CHEM CORP), 27 janvier 1992, cité dans la demande voir abrégé -----	1-29



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité

Date de publication

Internationale No

PCI/FR 98/00210

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
BE 693135	A	25-07-1967	CH 539089 A	31-08-1973
			DE 1669590 A	05-01-1972
			FR 1508823 A	25-03-1968
			- GB 1169602 A	05-11-1969
			NL 6701023 A	26-07-1967
			SE 348142 B	28-08-1972
			US 3407096 A	22-10-1968
			US 3407249 A	22-10-1968

